

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月18日

出願番号  
Application Number: 特願2003-199099  
[ST. 10/C]: [JP 2003-199099]

出願人  
Applicant(s): 東洋アルミニウム株式会社

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

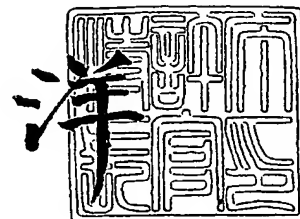
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2004-3076330

【書類名】 特許願  
【整理番号】 1030965  
【提出日】 平成15年 7月18日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09D 5/38  
C09D 5/46

## 【発明者】

【住所又は居所】 奈良県橿原市葛本町 5 1 1 番 1 6

【氏名】 高野 靖

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アル  
ミニウム株式会社内

【氏名】 橋詰 良樹

## 【特許出願人】

【識別番号】 399054321

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号

【氏名又は名称】 東洋アルミニウム株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100064746

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100083703

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100098316

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 久登

【選任した代理人】

【識別番号】 100109162

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 將行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9913654

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フレーク顔料、それを含む塗料および粉体塗料、それに用いる  
フレーク粒子の表面処理剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フレーク粒子からなる基体粒子と、前記基体粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、を備えるフレーク顔料であって、前記単層または複層の少なくとも一層は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる、フレーク顔料。

【請求項 2】 前記共重合体は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、さらに前記結合ユニット以外的一种以上の重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体である、請求項 1 に記載のフレーク顔料。

【請求項 3】 前記フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーがパーフルオロオクチルエチルアクリレートであり、前記リン酸基を有する重合性モノマーが 2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェートである、請求項 1 または 2 に記載のフレーク顔料。

【請求項 4】 前記共重合体は、前記フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットの含有率が 1～40 mol % の範囲であり、前記リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットの含有率が 1～30 mol % の範囲であり、分子量が 1000～500000 の範囲である、請求項 1～3 のいずれかに記載のフレーク顔料。

【請求項 5】 前記共重合体は、溶媒に可溶な共重合体である、請求項 1～4 のいずれかに記載のフレーク顔料。

【請求項 6】 前記フレーク粒子がアルミニウムまたはアルミニウム合金を含有する材質からなるフレーク粒子である、請求項 1～5 のいずれかに記載のフレーク顔料。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載のフレーク顔料と、バインダーと、を含有する塗料。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれかに記載のフレーク顔料と、熱硬化性樹脂粉体と、を含む粉体塗料。

【請求項 9】 フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含む樹脂組成物からなる、フレーク粒子の表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗膜に高輝度感を与えるフレーク顔料に関する。さらに詳しくは、本発明は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットとリン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットとを備える共重合体を含む樹脂組成物からなる被膜を備えたフレーク顔料に関する。

【0002】

また、本発明は、上記のフレーク顔料を含む塗料および粉体塗料に関する。さらに、本発明は、上記の共重合体を含む樹脂組成物からなる、フレーク粒子の表面処理剤に関する。

【0003】

【従来の技術】

粉体塗料は有機溶剤を使用しない低公害型塗料として、自動車、家庭電化製品、家具、工作機械、事務機器、建材、玩具などの多くの産業分野において需要が増加しつつある。しかし、粉体塗料をフレーク顔料を含んだメタリック塗装仕上げに適用する場合、フレーク顔料を基材に対し平行に配列させることが困難となるため色調が暗くなり、十分なメタリック感が得られないという欠点がある。そのため、このような粉体メタリック顔料組成物の有する欠点を克服するため、各方面で多くの研究開発努力がなされてきた。

【0004】

従来開発された粉体メタリック塗料の製造方法としては、金属フレーク顔料を溶融法によりあらかじめ樹脂や着色顔料と十分混練した後、粉碎などにより粉末化するメルトブレンド法、樹脂粉末とフレーク状顔料を混合して塗装するドライ

ブレンド法、表面に金属フレーク状顔料を付着させた樹脂粉末を使用するボンデッド法などがある（たとえば、特許文献1、特許文献2、特許文献3および特許文献4参照。）。

#### 【0005】

しかし、メルトブレンド法においては、混練工程やその後の粉碎などによる樹脂粉末の粒度調整工程でフレーク顔料の変形が生じやすい。そのため、この方法で製造された粉体メタリック塗料を塗装して得られた塗膜の外観は十分に良好なものであるとはいえない。さらに、この製造方法においては、メタリック顔料としてアルミニウム粒子を用いた場合、粉碎工程においてアルミニウムの活性な表面が露出し、発火、粉塵爆発などの危険性が高くなるという問題がある。

#### 【0006】

また、ドライブレンド法では、メタリック顔料の変形は比較的生じがたいという利点がある。しかし、粉体塗料を静電塗装により塗装する場合には、塗装時にメタリック顔料が帯電している必要があるため、アルミニウム粒子などの金属顔料をメタリック顔料として用いる場合には、あらかじめメタリック顔料の表面に樹脂をコーティングしておかねばならない。また、メタリック顔料と樹脂粉末の帯電率が異なるため、塗装時に樹脂粉末とメタリック顔料の分離現象が生じやすい。そのため、塗膜の意匠性が低下するとともに、塗布前後で粉体塗料のメタリック顔料の含有率が変化するため、塗料を回収して使用すると色調が変化してしまい、塗料のリサイクルが事実上不可能であるという問題点がある。

#### 【0007】

さらに、ボンデッド法としては、ブラシポリッシャーによりメタリック顔料を樹脂粉末表面に付着させる方法や、メタリック顔料で被覆されたアルミナボールなどの分散メディアに樹脂粉末を接触せしめて、樹脂粉末にメタリック顔料を転写し結合させる方法などがある。この方法では、塗膜中へのメタリック顔料の導入率が安定しており、基材に付着せずに回収された粉体塗料を再使用できるというメリットがある。

#### 【0008】

しかし、これらのボンデッド法では物理的なストレスによりメタリック顔料と

樹脂粉末を圧着結合させているため、メタリック顔料の変形が生じやすく、優れたメタリック感がえられがたい。さらに、結合の強さが弱いため、樹脂粉末同士  
の結合（ブロッキング）が生じがたいという利点がある反面、メタリック顔料の  
すべてを樹脂粉末に結合させるのは困難であるため、樹脂粉末と結合しない遊離  
のメタリック顔料の粒子も多く残存する。

#### 【0009】

そして、遊離のメタリック顔料が多くなれば、付着効率の差から、塗料を回収  
して使用する場合に樹脂粉末とメタリック顔料の配合比が変わり、ドライブレ  
ンド法と同じく塗料回収後の再使用ができなくなる。さらに、メタリック顔料とし  
てアルミニウム粒子などの金属顔料を用いる場合には、遊離のメタリック顔料が  
多く存在するため、発火、粉塵爆発などの危険も高くなる。

#### 【0010】

樹脂粉末とメタリック顔料の結合力が弱くなるのは、特にメタリック顔料の粒  
径が大きい場合に顕著であり、このような粒径の大きいメタリック顔料の使用に  
よりはじめて達成される優れた光輝感や高い輝度は、これらの方法で得られたボ  
ンデッドアルミでは得られにくいという問題が生じる。

#### 【0011】

また、表面がリン酸基含有化合物で被覆されたり片状アルミニウムに関する  
技術も開示されている（たとえば、特許文献5参照。）。しかし、上記の文献に  
は、リン酸基含有不飽和単量体およびスチレンが記載してあるが、同時に水酸基  
含有不飽和単量体が必須であると記載されている。水酸基のプロトンも活性プロ  
トンであり、リン酸基含有不飽和単量体と水酸基含有不飽和単量体を同時に存在  
させて重合を行った場合、性質の異なる2種の活性プロトン存在下で重合するの  
であるから、複雑な連鎖移動反応が生起し、生成したポリマー組成などの再現性  
がとれず、性能が安定しないという問題がある。また、この文献には、フッ素系  
モノマーについての記載はない。

#### 【0012】

さらに、上記の文献ではリン酸基含有不飽和単量体とフッ素系単量体であるパー  
フルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレートとの重合体の記載があるが、こ

の文献に記載されているのは、高分子分散安定剤により、重合粒子を分散させた分散液であり、重合体は溶液中に溶解しているわけではない。このような分散液で被覆させた場合、被覆過程において、ミセル微粒子がりん片状アルミニウム上に凝集して被覆するにしろ、ミセル破壊が生起して膜として被覆するにしろ、最外層は吸着高分子分散安定剤層であり、そのため発明の効果は高分子分散安定剤の影響を大きく受けるという問題がある。

**【0013】**

上記のように、粉体メタリック塗料の製造方法には種々の方法があるが、いずれの方法をもってしても色調的にもメタリック感、光輝感ともに十分満足のいく塗膜は得られていない。

**【0014】****【特許文献1】**

特開昭51-137725号公報

**【0015】****【特許文献2】**

特公昭57-35214号公報

**【0016】****【特許文献3】**

特開平9-71734号公報

**【0017】****【特許文献4】**

米国特許4, 138, 511号明細書

**【0018】****【特許文献5】**

特開2001-29877号公報

**【0019】****【発明が解決しようとする課題】**

以上のような見地より、本発明者は表面が分子中にフッ化アルキル基を含有するフッ素系樹脂により表面が被覆されたアルミニウムフレーク顔料を用いるとい



う方法を発明するに至った（たとえば、特願 2 0 0 2 - 0 1 3 2 1 2 号参照。）  
。この方法はフッ化アルキル基の他物質に対する親和性の悪さを利用し、アルミニウムフレーク顔料を塗膜表面に浮かせることにより、アルミニウムフレーク顔料を基材に対し平行に配列させることができ、粉体塗装であるにもかかわらず優れたメタリック感が得られる。

#### 【0 0 2 0】

しかし、そのフッ化アルキル基の他物質に対する親和性の悪さゆえに、二次密着性に乏しく、オーバーコートクリアをかけた場合にオーバーコート層が剥離し易い、あるいは塗膜の傷などの補修に同じ塗料を塗装しても補修層が剥離し易い、などの問題があった。

#### 【0 0 2 1】

以上のような見地より、塗膜のメタリック感、光輝感などが改善された上に、良好な二次密着性を示す粉体塗料の開発が強く要請されているものの、そのような粉体塗料は未だ開発されるに至っていない。

#### 【0 0 2 2】

したがって、本発明の主な課題は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料を提供することである。

#### 【0 0 2 3】

また、本発明の別の課題は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える塗料を提供することである。

#### 【0 0 2 4】

さらに、本発明の他の課題は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える粉体塗料を提供することである。

#### 【0 0 2 5】

そして、本発明の別の課題は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料を作成するためのフレーク粒子の表面処理剤を提供することである。

## 【0026】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、従来技術の問題点を解決するために、メタリック顔料の基体粒子として用いられるフレーク粒子の表面を被覆する樹脂組成物の組成についてさまざまな工夫を検討し、鋭意研究開発を重ねた。

## 【0027】

その結果、本発明者は、フレーク粒子の表面をフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる被膜で被覆することにより、粉体塗料中において好適に使用可能であり、さらに塗膜に高輝度感を与え、かつ良好な二次密着性を与えるフレーク顔料が得られることを見出し、本発明を完成した。

## 【0028】

すなわち、本発明のフレーク顔料は、フレーク粒子からなる基体粒子と、この基体粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、を備えるフレーク顔料であって、この単層または複層の少なくとも一層は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる、フレーク顔料である。

## 【0029】

ここで、この共重合体は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、さらにこの結合ユニット以外の一種以上の重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体であってもよい。

## 【0030】

また、このフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーはパーフルオロオクチルエチルアクリレートであり、このリン酸基を有する重合性モノマーは2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェートであってもよい。

## 【0031】

さらに、この共重合体は、このフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットの含有率が1～40mol%の範囲であり、このリン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットの含有率が1～30mol%の範囲であり、分子量が1000～500000の範囲であってもよい。

#### 【0032】

そして、この共重合体は、溶媒に可溶な共重合体であってもよい。

また、このフレーク粒子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金を含有する材質からなるフレーク粒子であってもよい。

#### 【0033】

そして、本発明の塗料は、上記のフレーク顔料と、バインダと、を含有する塗料である。

#### 【0034】

また、本発明の粉体塗料は、上記のフレーク顔料と、熱硬化性樹脂粉体と、を含む粉体塗料である。

#### 【0035】

さらに、本発明のフレーク粒子の表面処理剤は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる、フレーク粒子の表面処理剤である。

#### 【0036】

##### 【発明の実施の形態】

##### <フレーク顔料>

本発明のフレーク顔料は、フレーク粒子からなる基体粒子と、この基体粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、を備えるフレーク顔料であって、この単層または複層の少なくとも一層は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する樹脂組成物からなる、フレーク顔料であることが望ましい。

#### 【0037】

### <フレーク粒子>

本発明に用いるフレーク粒子としては、特に限定するものではないが、アルミニウム、亜鉛、銅、ブロンズ、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属フレークおよびそれらの合金フレークが挙げられ、これらの顔料の中でもアルミニウムフレークは金属光沢に優れ、安価な上に比重が小さいため扱いやすく、特に好適である。

#### 【0038】

本発明に用いるアルミニウムフレークの平均粒径は、通常  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  程度が好ましく、より好ましくは  $3 \sim 60 \mu\text{m}$  である。平均厚みは通常  $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$  程度が好ましく、より好ましくは  $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$  である。

#### 【0039】

平均粒径が  $100 \mu\text{m}$  を超える場合は、フレーク粒子が塗膜表面に突き出す結果となり、塗面の平滑性あるいは鮮映性が低下する傾向があり、平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  未満の場合は、メタリック感あるいは光輝感が低下する傾向がある。また、平均厚みが  $5 \mu\text{m}$  を超える場合は、塗面の平滑性あるいは鮮映性が低下する傾向があることに加え、製造コストアップにもつながる場合もあり、平均厚みが  $0.01 \mu\text{m}$  未満の場合は、強度が低下する傾向があるばかりでなく、製造工程中の加工が困難になる場合がある。

#### 【0040】

フレーク粒子の平均粒径は、レーザー回折法、マイクロメッシュシーブ法、コールターカウンター法などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布より体積平均を算出して求められる。平均厚みについては、フレーク金属顔料の隠蔽力と密度より算出される。

#### 【0041】

また、本発明に用いるアルミニウムフレークの表面には、磨碎時に添加する磨碎助剤が吸着していてもよい。磨碎助剤としては、たとえば脂肪酸（オレイン酸、ステアリン酸）、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコール、エステル化合物などが挙げられる。これらはアルミニウムフレーク表面の不必要な酸化を抑制し、光沢を改善する効果を有する。吸着量は、アルミニウムフレーク  $100$

質量部に対し2質量部未満であることが好ましい。2質量部以上の場合は、表面光沢が低下するおそれがある。

#### 【0042】

本発明に用いるフレーク粒子に多彩な色彩を付与するため、フレーク粒子の表面に各種着色剤、着色顔料を付着させることができる。

#### 【0043】

その着色剤、着色顔料としては、特に限定するものではないが、たとえば、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、トリフェニルメタンキノフタロン、アントラピリミジン、黄鉛、パールマイカ、透明パールマイカ、着色マイカ、干渉マイカ、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、アゾ顔料（アゾメチン金属錯体、縮合アゾなど）酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、縮合多環類顔料、などが挙げられる。

#### 【0044】

本発明に用いるフレーク粒子に着色顔料を付着させる方法は、特に限定されないが、分散剤で着色顔料を被覆した後、非極性溶媒中でフレーク粒子と攪拌混合することにより、当該フレーク粒子に付着させる方法が好ましい。

#### 【0045】

上記の分散剤としては、安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸、p-アミノサリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、ナフテン酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸等の芳香族カルボン酸；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ステアリルプロピレンジアミン、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -ア

ミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ化合物；アルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物などが好適に使用される。

#### 【0046】

同じく、本発明に用いるフレーク粒子に多彩な色彩を付与するため、フレーク粒子の表面に干渉膜などを形成することができる。その方法としては、特に限定はされないが、たとえば、金属フレークの個々の粒子表面に光干渉性酸化皮膜を形成するには、酸素量をコントロールした雰囲気中で金属フレークを300～700℃程度に加熱することにより、表面に空気酸化皮膜を形成する方法、あるいは遷移金属等の酸化物の前駆体でフレーク金属顔料を被覆し加熱分解する方法が好ましい。

#### 【0047】

また、本発明に用いるフレーク粒子に耐薬品性、耐水性あるいは耐候性を付与するため、本発明で開示する樹脂組成物とフレーク粒子との間に必要に応じて他の樹脂層を形成することもできる。その方法としては、特に限定はされないが、金属フレークを有機溶媒中に分散したスラリーに重合性モノマーを添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱しながらアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどの重合開始剤を添加することにより、モノマーを重合させ金属フレーク表面に重合体を析出させる方法が好ましい。

#### 【0048】

上記の重合性モノマーとしては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアク

リレート、トリシアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド、などが使用可能である。

#### 【0049】

また、本発明に用いるフレーク粒子として、マイカ、表面着色マイカ、ガラスフレーク、表面着色ガラスフレーク、パール、アルミナフレーク、着色アルミナフレーク、シリカフレーク、着色シリカフレーク、酸化鉄フレーク、グラファイトフレーク、ホログラム顔料フレーク、コレステリック液晶ポリマーからなるフレーク顔料などを単独あるいは2種以上さらにはそれらを上記の金属フレークとあわせて用いてもよい。

#### 【0050】

＜フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー＞

本発明における共重合体分子構造中のフッ化アルキル基の役割は、フッ化アルキル基の他物質に対する親和性の悪さを利用し、この共重合体が吸着したフレーク顔料を塗膜表面に浮かせることにある。この効果により、フレーク顔料を基材に対し平行に配列させることができ、優れたメタリック感が得られる。

#### 【0051】

ここで言うフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとは、重縮合や付加重合（ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、開環重合）できるモノマーであり、重合した結果得られるポリマー骨格中にフッ化アルキル基を含有するものである。フッ化アルキル基の部分は主鎖の一部もしくは全部であっても側鎖の一部もしくは全部であっても良く、特に限定はされない。

#### 【0052】

また、上記のフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーは、環状式のフッ化アルキル基を有する重合性モノマーであってもよいが、直鎖式のフッ化アルキル基を有する重合性モノマーであってもよい。

## 【0053】

フッ化アルキル基部分が主鎖の一部もしくは全部を構成するポリマーを与えるフッ素系重合性モノマーとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドなどが挙げられる。

## 【0054】

フッ化アルキル基部分が側鎖の一部もしくは全部を構成するポリマーを与えるフッ素系重合性モノマーとしては、パーフルオロアルキルアルコールのメタクリル酸またはアクリル酸エステル、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられ、具体的にはトリフロロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、トリフロロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフロロブチルアクリレート、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パーフルオロプロピルビニルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0055】

## &lt;リン酸基を有する重合性モノマー&gt;

本発明における共重合体分子構造中のリン酸基の役割は、リン酸基の優れた吸着性を利用し、この共重合体をフレーク粒子に吸着させることにある。また、リン酸基は同時に二次密着性を改善することができる。また、リン酸基がフレーク粒子に対し優れた吸着性を示すという事は、吸着操作でフレーク粒子に共重合体を被覆することができるということであり、従来法である重合による樹脂被覆法と比較し、フレーク粒子品種ごとに長い反応時間と煩雑な重合プロセスが不必要で、工業的製造を考えた場合には有利なプロセスが提供できる。勿論、従来通り、重合による樹脂被覆法で共重合体をフレーク粒子に直接付与してもよい。

## 【0056】

ここで言うリン酸基を有する重合性モノマーとは、重縮合や付加重合（ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合）できるモノマーであり、重合した結果得



られるポリマー骨格中にリン酸基を含有するものである。

#### 【0057】

これに該当するモノマーとしては、重合性不飽和結合およびリン酸基を同一分子中に少なくともひとつづつ有する化合物が挙げられる。具体的には、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルアシッドフォスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアシッドフォスフェート、10-アクリロイルオキシデシルアシッドフォスフェート、10-メタクリロイルオキシデシルアシッドフォスフェート、などの(メタ)アクリロイルオキシアルキルアシッドフォスフェートなどが好ましい(アルキル鎖:炭素数2~20)。さらに、グリシジル(メタ)アクリレートとモノアルキル(炭素数1~20)リン酸との等モル付加物も、リン酸基含有不飽和単量体として使用できる。なお、これらに限定されるものではない。

#### 【0058】

##### <溶媒>

本発明における共重合体は、表面処理剤として吸着法でフレーク粒子表面を被覆する場合においては溶媒に可溶でなくてはならない。そのため上記フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーおよびリン酸基を有する重合性モノマーとは、重合活性部位が1分子中に1ヶ所のみのモノマー(単官能モノマー)で、得られたポリマーはリニア骨格ポリマーであることが望ましい。

#### 【0059】

重合活性部位が複数になると、一般に3次元架橋し、あらゆる溶媒に不溶となる。重合活性部位が複数であってもそのモル分率が非常に低い場合は、分岐骨格ポリマーとなり、この場合は可溶溶媒が存在する場合がある。

#### 【0060】

本発明においてはリニア、分岐などのポリマー骨格構造に特に限定はなく、要は溶解可能な溶媒が存在すれば良い。また、溶媒は処理するフレーク粒子に影響を及ぼさないものであれば特に限定されるものではない。

#### 【0061】

### ＜その他の重合性モノマー＞

本発明において、共重合体は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとリン酸基を有する重合性モノマーとさらにそれら以外的一种以上の重合性モノマーの共重合体であっても良い。

#### 【0062】

第三成分の重合性モノマーは、溶解性を改善するために付加する。リン酸基の持つOHのプロトンは活性プロトンであり、ラジカル重合を行った場合、非常に連鎖移動し易いと考えられる。そのため第三成分のモノマーがないとラジカル成長末端が、すでに重合したポリマーのリン酸基に連鎖移動し三次元架橋し不溶化し易くなる。ラジカル重合以外の重合法、たとえばイオン重合を用いれば、この問題は解消すると考えられるが、重合操作の簡便さからはラジカル重合が好ましい。

#### 【0063】

ラジカル重合において、第三成分なしに不溶化を抑制しようとした場合、重合の際のモノマー濃度を極端に低下させなければならず、収率も極端に低下し、現実的ではない。第三成分モノマーを利用することにより、ラジカル重合でも不溶化せず、収率も現実的な範囲で許容されるポリマーが得られる。

#### 【0064】

第三成分モノマー添加の目的は、架橋による不溶化の防止であるため、上記2種のモノマーと同様、重合活性部位が1分子中に1ヶ所のみのモノマー（単官能モノマー）であることが好ましい。

#### 【0065】

この条件に該当するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリルアミド、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、フェニルビニルスルフィド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0066】

ラジカル重合と第三成分の使用を前提とした場合、そのポリマー中のフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとリン酸基含有重合性モノマーの組成はそれぞれ、1～40mol%と1～30mol%が好ましく、分子量は1000～500000であることが好ましい。

## 【0067】

組成においてその上限を超えると重合して得られたポリマーは不溶化する傾向がある。また下限に満たない場合は塗膜のメタリック感、光輝感等の外観が極端に低下する傾向がある。分子量が1000未満の場合、吸着性が低下し塗膜のメタリック感が極端に低下する。分子量が500000を越える場合は、処理したフレーク顔料を貧溶媒に分散させる際、凝集傾向となり、粉体塗装用顔料として不適切なものとなる。

## 【0068】

<共重合体でフレーク粒子の表面を被覆する方法>

A. 共重合と表面被覆を個別に行う方法

A-1. 共重合体の合成方法

本発明における共重合体を合成するためには、上記モノマーを共重合させれば良いが、その重合法に特に制限は無い。重合方法は、付加重合（ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、開環重合）や重縮合が挙げられるが、ラジカル重合が簡便にできるので好ましい。ラジカル重合においても塊状重合、溶液重合、乳化重合、エマルジョン重合等、各種の手法があるが、本発明においてはその手段は限定されない。

## 【0069】

ただし本発明における共重合体は、表面処理剤として吸着法にてフレーク粒子表面を被覆する場合においては溶媒に可溶でなくてはならず、その観点からすると均一溶液重合が奨励される。なお本発明をより詳細に説明するための以下の記載は、第三成分を用いたラジカル均一溶液重合に限定して述べる。

## 【0070】

重合に使用できる溶媒は、均一溶液重合を前提に考えているので、使用モノマ

一種すべてと生成したポリマーを溶解し得る溶媒であれば良く、特に限定はされない。一般にリン酸基を有する重合性モノマーは、極性が高く、非極性溶媒にはあまり溶解しない。よってアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類、Cが4以下のアルコール類、などが好ましいが、特にこれらに限定されるものではない。溶媒の使用量は、重合溶液のモノマー濃度に換算して5～50%に対応する量が好ましい。5%未満ではポリマー収率が極端に低下し、50%を超えるとゲル化して不溶化し易くなる。

#### 【0071】

重合開始剤は上記で選択した溶媒に可溶であれば特に限定はない。アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) やベンゾイルパーオキサイド (BPO), クメンヒドロペルオキシドなどが例示できるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0072】

使用量も限定はないが、0.1～10%の範囲が好ましい。0.1%未満ではポリマー収率が極端に低下し、10%を超えるとオリゴマー化する。

#### 【0073】

反応温度の適正範囲は、使用開始剤の種類により決まる。例えば前述の例は中温開始剤と呼ばれるカテゴリーに属する開始剤であり、40～100℃が好ましい反応温度となる。40℃未満では重合は進行せず、100℃を超えると開始剤はすみやかに分解してしまうので、反応のコントロールが難しい。もちろん開始剤種に限定はないので、反応温度にも限定はない。

#### 【0074】

反応時間の適正範囲は、開始剤種と反応温度により決まる。開始剤種と反応温度が決定すれば、開始剤の半減期は一義的に決まる。半減期の0.2～4倍が反応時間としては好ましい。0.2倍未満ではポリマー収率が極端に低下し、4倍を超える時間反応を継続させてもあまり収率の増加はないが、これに限定されるものではない。

#### 【0075】

本発明においては重合したポリマーの回収精製法も特に限定はされない。一般

的な再沈殿法、フリーズドライ法、カラム分離法、抽出法などが使用できるが、再沈殿法が簡便で好ましい。本発明をより詳細に説明するための以下の記載は、再沈殿法に限定して述べる。

#### 【0076】

再沈殿に使用する貧溶媒は、生成ポリマーを溶解しないものでなくてはならない。さらに未反応モノマーを溶解するものが好ましい。未反応モノマーを溶解せず沈殿もしくは相分離させるような溶媒を使用した場合は、沈殿させたポリマーは未反応モノマーを含むので、別に生成ポリマーを溶解せず、未反応モノマーを溶解する溶媒で、未反応モノマーを抽出除去する必要がある。

#### 【0077】

このような溶媒としては、エタノール、メタノール、プロピルアルコールなどのCが3以下のアルコールが好ましい例として、他にヘキサン、ヘプタン、メルベユなどのアルカンが例示できるが、これに限定されない。特にモノマー種が変わると上述の条件を満たす溶媒は変化するので、限定はできない。

#### 【0078】

再沈殿で使用する貧溶媒の種類や量、投入するポリマー溶液の量は、生成ポリマーの性状、濃度などによってケース・バイ・ケースでコントロールしなければならない。コントロールのやり方は一般的な高分子再沈殿精製法と同様である。

#### 【0079】

##### A-2. 表面被覆方法

共重合と表面被覆を個別に行う方法においては、まず共重合によって得られた表面処理剤を可溶な溶媒に溶解させ、フレーク粒子に添加し混練する。この際、フレーク粒子は無溶媒の粉体であっても溶媒を含んだペーストであってもかまわない。表面処理剤の添加量はフレーク粒子に対し、0.1質量%～5質量%が好ましい。0.1質量%未満では本発明の効果が十分に発現せず、5%を超えると後の粉体化工程で凝集が生起し易く、実用性のある粉体メタリック顔料が得られ難い。しかし表面処理剤の添加量はこれに限定はされない。溶媒は表面処理剤を溶解し、フレーク粒子に影響を与えないものであれば、特に限定はない。

#### 【0080】

溶媒の使用量は、フレーク粒子（不揮発分）に対し10質量%～400質量%が好ましい。10質量%未満では均一混練が困難で、400質量%を越えると後述する分散工程で貧溶媒を大量に使用せざるを得なくなる。ただし、原料フレーク粒子に溶媒を含んだペーストを使用する場合は、必要溶媒量の計算に注意を要する。表面処理剤溶液とペーストを混練するのであるから、混合系において溶媒は混合溶媒となる。この混合溶媒が表面処理剤を溶解する組成になっていないと、混練中にポリマーが析出して均一吸着を阻害する。よって溶媒の使用量は一概には限定できない。

#### 【0081】

上記の混練工程中に表面処理剤分子中のリン酸基部分がフレーク粒子に吸着するものと考えられる。混練終了後にペーストをエージングする、加温混練や加温エージングを行うなどの手法によって、吸着をより確実なものにすることはできると考えられるが、特別の操作を行わなくても本発明の効果は発現するので、特に限定はされない。

#### 【0082】

上記の表面処理剤含有ペーストを粉体化するにあたっては、貧溶媒中へペーストを分散させ、それを濾過して乾燥させる手法が奨励される。上記の表面処理剤含有ペーストをそのまま乾燥させるとフレーク粒子同士が互着して凝集してしまう。再粉碎すれば十分利用できるが、粉碎の際にフレーク粒子が一部変形するなどの弊害も生起する。良溶媒で洗浄して乾燥させれば、前述の凝集問題は回避できるが、吸着ポリマーも徐々に洗い流されて行き、本発明の効果も徐々に低減してしまう。

#### 【0083】

表面処理剤含有ペーストを強撈拌下の大量の貧溶媒に徐々に投入しスラリーとし、これを濾過して、乾燥させれば前述の問題は回避できる。すなわち、フレーク粒子は分散溶媒中で分散され、お互いが接触していない状態となる。同時に貧溶媒が良溶媒を抽出してしまい、吸着ポリマーは固体としてフレーク粒子表面に析出するため、粒子同士が再接触しても互着しなくなる。この場合の貧溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、メルベユ等のアルカンが好ましい。ただし、本方

法は奨励はされるものの、前述したように本発明を完成させる上で必須の工程ではなく、そのため粉体化法は限定されない。

#### 【0084】

##### B. 共重合と表面被覆を同時に行う方法

本発明では、共重合と表面被覆を同時に行う、従来の樹脂被覆法を採用することによりフレーク粒子の表面を被覆する方法（いわゆる樹脂コート法）を採用することも可能である。

#### 【0085】

たとえば、フレーク粒子を有機溶剤中に分散させてスラリーを得る工程と、得られたスラリー中に本発明に用いる原料モノマーを添加して反応溶液を得る工程と、得られた反応溶液を不活性ガス雰囲気中で加熱しながら重合開始剤を添加することにより原料モノマーを重合させてフレーク粒子の表面に共重合体を析出させる工程とからなるフレーク粒子の被覆方法が挙げられる。

#### 【0086】

上記のフレーク粒子の被覆方法において、フレーク粒子を分散させる溶剤は、特に限定するものではないが、本発明に用いる原料モノマーを溶解する溶媒が好ましい。たとえば、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、メタノール、エタノール、ブタノール、グリセリン、ポリエチレングリコールなどのアルコール系溶剤などが挙げられる。また、これらの溶剤は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0087】

これらの溶剤の使用量は、フレーク粒子100質量部に対し、300質量部以上であることが好ましく、特に400質量部以上であることがより好ましい。また、この使用量は1200質量部以下であることが好ましく、特に800質量部以下であることがより好ましい。この使用量が300質量部未満では、反応液の粘度が高くなりすぎ、反応成分が均一に拡散することが難しくなる傾向があり、この使用量が1200質量部を超えると、モノマー濃度が減少し、反応時間を長くしても未反応モノマーを多量に残存させてしまう傾向がある。

また、上記のフレーク粒子の被覆方法において用いられる重合開始剤は、特に限定されず、一般にラジカル発生剤として知られているものを用いることができる。具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、などのパーオキサイド類、およびAIBNのようなアゾ化合物などが挙げられる。

#### 【0088】

ここで、重合開始剤の配合量は、仕込みの単量体100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、特に0.5質量部以上であることがより好ましい。また、この配合量は、10質量部以下であることが好ましく、特に8質量部以下であることがより好ましい。この配合量が0.1質量部未満の場合には、重合反応が進まず予定する量の被膜が形成されないという問題が生じることがあり、この配合量が10質量部を超えると、重合が急激に進み、生成重合体のフレーク粒子への吸着が追いつかず、遊離のポリマー粒子を生成し、系全体の粘性が急激に上昇し、場合によっては凝固してしまう傾向がある。

#### 【0089】

そして、上記のフレーク粒子の被覆方法において、重合反応の温度は使用する開始剤の種類によって規定される。開始剤の半減期は温度によって一義的に決まり、開始剤の半減期が5分以上になるような温度が好ましく、特に15分以上になる温度がより好ましい。

#### 【0090】

また、この温度は開始剤の半減期が20時間以下になるような温度が好ましく、特に10時間以下になるような温度がより好ましい。たとえばAIBNを開始剤として用いる場合、半減期は60、70、80、90℃でそれぞれ22、5、1.2、0.3時間であり、70～90℃がより好ましい温度範囲となる。この反応温度が好ましい温度範囲未満の場合には、重合反応がなかなか進まないという問題が生じる場合があり、この反応温度が好ましい温度範囲を超えると、重合反応が急激に進み、生成重合体のフレーク粒子への吸着が追いつかず、遊離のポリマー粒子を生成し、系全体の粘性が急激に上昇し、場合によっては凝固してしまう傾向がある。



## 【0091】

## &lt;塗料&gt;

本発明の塗料は、本発明のフレーク顔料と、バインダと、を含有する。

## 【0092】

ここで、本発明の塗料は、粉体塗料に限定されるものではなく、溶剤を含む一般的な溶剤型塗料であってもよく、水を含む水性塗料であってもよい。

## 【0093】

また、本発明の塗料において用いるバインダは、特に限定されず、一般にメタリック顔料を含む塗料に用いられるバインダを、好適に使用可能である。具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、自然乾燥により硬化するラッカー、2液型ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、などが挙げられ、透明な樹脂であれば、さらに好ましい。ここで、これらのバインダは、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

## 【0094】

また、本発明の塗料が溶剤を含有する場合には、溶剤の組成は特に限定されず、一般的にメタリック顔料を含む塗料に用いられる溶剤を使用可能である。具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、などの脂肪族炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン、などの芳香族炭化水素系溶剤、ミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素との混合溶剤、クロルベンゼン、トリクロルベンゼン、パークロルエチレン、トリクロルエチレン、などのハロゲン化炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、などのアルコール類、n-プロパノン、2-ブタノン、などのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、などのエステル類からなる溶剤、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、などのエーテル類からなる溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、二種以上混合して用いるのが好ましく、溶剤の組成は、塗料用バインダに対する溶解性、塗膜形成特性、塗装作業性、などを考慮して決定される。

## 【0095】

また、本発明の塗料は、本発明の共重合体で被覆されたフレーク顔料以外に着

色顔料などを含まなくても優れた輝度感を示す塗膜を得ることができるが、他の着色顔料を共に含有してもよい。その場合は、本発明のフレーク顔料単独では得られない、多様な色調を付与することができる。

#### 【0096】

また、本発明の塗料において、本発明の表面処理剤で被覆されたフレーク顔料以外に使用可能な着色顔料は、特に限定されず、一般にメタリック顔料を含む塗料に用いられる着色顔料を使用可能である。具体例としては、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、縮合アゾ、トリフェニルメタン、キノフタロン、アントラピリミジン、酸化チタン、酸化鉄、亜鉛華、コバルトブルー、群青、黄鉛、カーボンブラック、パールマイカ、などが挙げられる。

#### 【0097】

また、本発明の塗料には、必要に応じて塗膜の多様な色彩および優れた輝度感を損なわない程度において、分散剤、硬化剤、紫外線吸収剤、静電気除去剤、増粘剤、カップリング剤、可塑剤、抗酸化剤、艶出し剤、合成保存剤、潤滑剤、フィラー、などの各種添加剤を加えることができる。

#### 【0098】

本発明の表面処理剤で被覆されたフレーク顔料を含む粉体塗料には、熱硬化性樹脂粉体が含まれる。熱硬化性樹脂粉体は、特に制限されず、加熱により熔融し、その後速やかに硬化する樹脂を含む樹脂組成物の粉体であり、かつ本発明の表面処理剤に影響を及ぼさない熱硬化性樹脂粉体を用いることができる。

#### 【0099】

すなわち、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体としては、粉体塗装用の公知の熱硬化性樹脂粉体を特に好適に用いることができる。具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂などを含む樹脂組成物の粉体が挙げられる。また、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粉体には、必要に応じて硬化剤、分散剤などを添加してもよい。

#### 【0100】

ここで、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体に添加し得る硬化剤としては、特に限定されず、公知の硬化剤を使用することができる。具体例としては、アミン、ポリアミド、ジシアンジアミド類、イミダゾール類、カルボン酸ジヒドラジド、酸無水物、ポリスルフィド、三フッ化ホウ素、アミノ樹脂、トリグリシジルイソシアネート、プリミド、エポキシ樹脂、その他の二塩基酸類、イミダゾリン類、ヒドラジド類、イソシアネート化合物などが挙げられる。また、これらの硬化剤は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。さらに、これらの硬化剤は、必要に応じて硬化促進剤と併用することもできる。

#### 【0101】

そして、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体に添加し得る分散剤としては、特に限定されず、公知の分散剤を使用することができる。具体例としては、リン酸エステル類、アミン類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類などの界面活性剤が挙げられる。また、これらの分散剤は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0102】

さらに、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粉体には、必要に応じて、上記以外にも、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルクなどの各種充填材、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの各種流動性調整剤、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、アゾ顔料、縮合多環類顔料などの各種着色剤、アクリルオリゴマー、シリコーンなどの各種流展剤、ベンゾインなどの各種発泡防止剤、さらには、ワックス類、カップリング剤類、酸化防止剤、磁性粉などをはじめとする各種添加剤および各種機能性材料が添加されていてもよい。

#### 【0103】

ここで、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粉体の平均粒径は、特に限定するものではないが、 $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $15\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、この平均粒計は $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $60\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。この平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満の場合には、粉体塗装を行う際に均一な粉塵化が困難になり、樹脂の塊が塗板に

付着し平滑性が失われる場合がある。また、この平均粒径が $100\mu\text{m}$ を超える場合は、粉体塗装塗膜の表面の平滑性が阻害され、良好な外観が得られないおそれがある。

#### 【0104】

また、本発明の粉体塗料においては、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体100質量部に対して、本発明のメタリック顔料の含有量は1質量部以上であることが好ましく、特に2質量部以上であることがより好ましい。また、この含有量は40質量部以下であることが好ましく、特に20質量部以下であることがより好ましい。この含有量が1質量部未満の場合には、十分なメタリック感および輝度感が得られないおそれがあり、基材を隠蔽するために塗膜厚を大きくしなければならない傾向がある。また、この含有量が40質量部を超える場合は、コストアップになるとともに、塗膜の平滑性が失われ、外観が悪くなる傾向がある。

#### 【0105】

本発明の表面処理剤で処理したフレーク顔料を粉体塗料用として評価するにあたっては、粉体塗装用熱硬化樹脂粉体と単にドライブレンドして粉体塗装し、塗装塗板を得ることもできるが、ボンデッド操作を行いボンデッドアルミとして粉体塗装することもできる。ボンデッドアルミの製造は例えば本発明者らにより提案された方法（たとえば、国際公開第02/094950A1号パンフレット参照）が奨励されるが、これに限定されるものではない。

#### 【0106】

すなわち、あらかじめ均一に混合した樹脂粉末とフレーク顔料に、溶媒に溶解した粘着性を備えた結合剤を添加し混練する。溶媒が蒸発し全体が粉体化するまで混練を継続し、完全に溶媒を除去した後、気流式分級機（スクリーン）により分級してメタリック塗装用粉体塗料を得る。結合剤を使用することにより、フレーク顔料と樹脂粉末の結合力を高め、混練と溶媒の留去を同時に行うことにより樹脂粉末同士のブロッキングを抑制することができる。フレーク顔料と樹脂粉末の均一混合工程とそれに続く粘着性を備えた結合剤の混練・乾燥工程を真空ニーダーミキサーなどの同一装置内で連続的に行うことも可能であるが、生産性向上のために均一混合工程と結合剤の混練・乾燥工程を分離して行うこともできる。

その場合には混合機として常圧ニーダーミキサー、2軸スクリュウ型混練機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどの高速ミキサー、ブレンダーなどが使用でき、混練・乾燥機としては振動乾燥機、連続式流動乾燥機などが使用できる。

#### 【0107】

あらかじめ溶媒に溶解した粘着性を備えた結合剤にフレーク顔料を分散させたものを、樹脂粉末に添加し、混合攪拌しながら、溶媒を蒸発させてもよい。

#### 【0108】

粘着性を備えた結合剤を溶解する溶媒は特に限定されるものではないが、樹脂粉末を溶解、膨潤させないことが必要であり、低沸点であることが望ましい。一般に粉体塗装用の熱硬化性樹脂粉体は50℃～80℃で溶解するので、熱硬化性樹脂粉体の溶融温度未満で留去できる低沸点溶媒が好ましい。さらに、特に好ましくは、真空下40～50℃にて完全除去できることが望まれる。この要望に合致する溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどのアルカン類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、四塩化炭素などの有機ハロゲン化物類などのほか、水なども挙げられる。

#### 【0109】

樹脂粉末と混合されるフレーク顔料は、樹脂粉末100質量部あたり通常1～40質量部程度、特に2～20質量部となるように配合すればよい。フレーク顔料が1質量部未満では十分なメタリック感および光輝感が得られないおそれがある。また、基材を隠蔽するために塗装厚を大きくする必要がある。40質量部を超える場合には、製造コストアップになるとともに、塗膜の平滑性が失われ、外観が悪くなる。

#### 【0110】

添加する粘着性を備えた結合剤の量は得られる粉体塗料に対し1～5質量%である。1質量%未満であれば結合が不十分で遊離のフレーク顔料が多く残存し、5質量%を超えるとブロッキングが著しい。

#### 【0111】

結合剤を溶解する溶媒の量は特に限定されるものではないが混合湿粉（樹脂粉

末+フレーク顔料+粘着性を備えた結合剤+溶媒)の2~50質量%が好ましい。2質量%未満では結合剤溶液を樹脂粉末およびフレーク顔料全体と均一に混合することが困難である。50質量%を超えると流動性を帯びたスラリーとなり、乾燥が困難となる。

#### 【0112】

本発明の粉体塗料を塗装する方法としては、あらかじめ塗装表面をブラスト処理後、化成処理などの公知の処理を施した上で粉体塗料を付着させ、その後加熱硬化させることが好ましい。

#### 【0113】

被塗装材(基材)としては特に制限されないが、焼付けにより変形、変質などが発生しないものが好ましい。たとえば、公知の鉄、銅、アルミニウム、チタンなどの金属および各種合金などが好ましいものとして挙げられる。具体的な形態としては、たとえば車体、事務用品、家庭用品、スポーツ用品、建築材料、電気製品などに利用される。

#### 【0114】

本発明の粉体塗料を基材表面に付着させる方法としては、流動浸漬法、静電粉体塗装法が適用できるが、静電粉体塗装法が塗着効率に優れ、より好ましい。静電粉体塗装の方法には、コロナ放電方式、摩擦帯電方式などの公知の方法を用いることができる。

#### 【0115】

加熱温度は用いる熱硬化性樹脂粉末の種類に応じて適宜設定できるが、通常は120℃以上、好ましくは150~230℃とすればよい。加熱時間は加熱温度に応じて適宜選択することができるが、一般的には1分間以上、好ましくは5~30分間とすればよい。加熱により形成された塗膜は、限定的ではないが、通常20~100μm程度である。

#### 【0116】

本発明においては、塗膜の輝度感を評価パラメータ $\beta/\alpha$ を用いて評価している。フレーク顔料としてアルミニウムフレークを使用し、着色顔料などを含まないシルバーメタリック調塗膜の場合には、 $\beta/\alpha \geq 110$ が望ましい。この評価

パラメータ、すなわち  $\beta/\alpha$  は次の式 (1) から導かれるものである。

$$\text{式 (1)} : L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma$$

ここで、L は分光光度計 (商品名「X-R i t e MA68」X-R i t e 社製) を用いて観測角  $\theta$  で測色した明度指数 ( $L^*a^*b^*$  測色系 (C I E が 1976 年に定めた均等色空間にもとづく表色系))、 $\theta$  は観測角、 $\alpha$ 、 $\beta$  および  $\gamma$  は定数である。

#### 【0117】

式 (1) の第 1 項目は、観測角  $\theta$  に依存するメタリック特有の指向性散乱に対応し、第 2 項目は、観測角  $\theta$  に依存しない等方性散乱に対応するものである。視覚輝度は指向性散乱の正反射位置 ( $\theta = 0$ ) での L 値、すなわち  $\beta/\alpha$  に良く相関するため、 $\beta/\alpha$  を輝度感の評価パラメータとして使用している。

#### 【0118】

$\beta/\alpha$  の算出に関しては、まず  $\alpha$ 、 $\beta$  および  $\gamma$  を決定する必要がある。本発明では、まず観測角  $\theta$  が 15 度、25 度、45 度、75 度、および 110 度における実測 L 値を測定し、それら  $\theta$  および L 値の関係が式 (1) に従うものと仮定して、最小二乗法で  $\alpha$ 、 $\beta$  および  $\gamma$  を決定する。

#### 【0119】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0120】

##### <実施例 1>

1 リットルのセパラブルフラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート (共栄社化学株式会社製、ライトアクリレート FA-108) 65.6 g、2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート (共栄社化学株式会社製、ライトエステル P-1M) 18.6 g、スチレン 65.8 g、シクロヘキサノン 350 g を入れ、良く攪拌して均一溶液とした。重合開始剤として AIBN 1.5 g を添加し、攪拌溶解させた後、系内を窒素で十分に置換した。攪拌しながら 60℃ で 20 h r 反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。

## 【0121】

この溶液にエタノール 240 g を加えて希釈し、滴下ロートに移し、強撹拌しているエタノール中に滴下することによりポリマーの再沈殿精製を行った。この時の溶媒使用量は、希釈液 100 ml に対しエタノール 2.5 リットルであった。析出したポリマーは粘着性のガム状物質で、撹拌翼や容器内壁に付着した。上澄み液をデカンテーションで除去し、付着したポリマーを回収した。

## 【0122】

回収したガム状ポリマーは、アセトン 250 g に再溶解させ、ヘキサン 500 g で希釈した。この希釈液を滴下ロートに移し、強撹拌しているヘキサン中に滴下することによりポリマーの再沈殿精製を行った。この時の溶媒使用量は、希釈液 170 g に対しヘキサン 2.5 リットルであった。析出したポリマーは撹拌翼や容器内壁に付着するので、上澄み液をデカンテーションで除去し、付着したポリマーを回収した。室温真空下で 1 晩乾燥し、共重合体 81.9 g を得た（収率 55%）。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマー A と表記する。

## 【0123】

GPC によりポリマー A の分子量を測定した結果、ポリスチレン換算で、分子量 5600 であった。ICP により燐量を、イオンクロマト法によりフッ素量を定量分析し、ポリマー中のパーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニットとリン酸基を有する重合性モノマーユニットの組成を決定した。

## 【0124】

ポリマー A の組成は、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット 11 mol%、リン酸基を有する重合性モノマーユニット 9 mol% であった。

。

## 【0125】

## &lt;実施例 2&gt;

100 ml の三角フラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート 4.0 g、2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート 1.1 g、スチレン 2.4 g、シクロヘキサノン 22.5 g を入れ、良く撹拌して均一溶液とした。AIBN 0.08 g を添加し、撹拌しながら 60℃ で 20 hr 反応させること



により、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。

#### 【0126】

得られたポリマー溶液はヘキサン 2 リットルより再沈殿させ、析出した粘着性のガム状物質をエタノールでよく洗浄し、未反応 2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェートを抽出した。室温真空下で 1 晩乾燥し、共重合体 4.4 g を得た（収率 58 %）。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマー B と表記する。

#### 【0127】

実施例 1 と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマー B の分子量は、ポリスチレン換算で、分子量 2200 であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット 16 mol %、リン酸基を有する重合性モノマーユニット 13 mol % であった。

#### 【0128】

##### <実施例 3>

100 ml の三角フラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート 2.0 g、2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート 0.6 g、スチレン 4.9 g、シクロヘキサノン 22.5 g を入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN 0.08 g を添加し、攪拌しながら 60℃ で 20 hr 反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。

#### 【0129】

得られたポリマー溶液はエタノール 1.2 リットルより再沈殿させ、析出したポリマーを濾過にて回収し、室温真空下で 1 晩乾燥し、共重合体 2.3 g を得た（収率 30 %）。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマー C と表記する。

#### 【0130】

実施例 1 と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマー C の分子量は、ポリスチレン換算で、分子量 12000 であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット 3 mol %、リン酸基を有する重合性モノマーユニット 4 mol % であった。

#### 【0131】

#### <実施例 4>

100mlの三角フラスコにトリフロロエチルメタクリレート（共栄社化学株式会社製、ライトエステルM-3F）1.8g、2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート1.1g、スチレン3.8g、シクロヘキサノン23.4gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.07gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。

#### 【0132】

得られたポリマー溶液はエタノール3リットルより再沈殿させると、析出したポリマーがすべて攪拌軸に絡みついた。これを回収し、アセトン10gで溶解させ、再度ヘキサン2リットルから再沈殿させた。析出したポリマーはそのほぼ全量が攪拌軸に絡みついたので、これを回収し、室温真空下で1晩乾燥し、共重合体2.5gを得た（収率37%）。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーDと表記する。

#### 【0133】

実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーDの分子量は、ポリスチレン換算で、分子量25000であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット16mol%、リン酸基を有する重合性モノマーユニット9mol%であった。

#### 【0134】

#### <実施例 5>

100mlの三角フラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート3.5g、2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート0.5g、メチルメタクリレート3.6g、シクロヘキサノン22.5gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.08gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させると、少し白濁した粘稠なポリマー溶液が得られた。

#### 【0135】

この溶液にアセトン12gを添加し、希釈した。希釈液をエタノール3リットルより再沈殿させると、析出したポリマーのほぼ全量が攪拌軸に絡みついた。こ

れを回収し、エタノール、次いでヘキサンで洗浄し、室温真空下で1晩乾燥し、共重合体6.2 gを得た(収率82%)。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーEと表記する。

#### 【0136】

実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーEの分子量は、ポリスチレン換算で、分子量200000であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニット9mol%、リン酸基を有する重合性モノマーユニット4mol%であった。

#### 【0137】

##### <比較例1>

100mlの三角フラスコにパーフルオロオクチルエチルアクリレート4.1 g、スチレン4.9 g、シクロヘキサノン21.0 gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.09 gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液はエタノール1リットルより再沈殿させ、析出したポリマーを濾過にて回収し、室温真空下で1晩乾燥し、共重合体5.6 gを得た(収率62%)。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーFと表記する。

#### 【0138】

実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーFの分子量は、ポリスチレン換算で、分子量3300であり、パーフルオロアルキル基を有する重合性モノマーユニットは10mol%であった。

#### 【0139】

##### <比較例2>

100mlの三角フラスコに2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフェート1.0 g、スチレン4.4 g、シクロヘキサノン24.6 gを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。AIBN0.05 gを添加し、攪拌しながら60℃で20hr反応させることにより、粘稠な均一透明ポリマー溶液を得た。

#### 【0140】

得られたポリマー溶液はヘキサン400mlより再沈殿させた。回収したガム

状ポリマーは、アセトン10gに再溶解させ、エタノール1リットルで再沈殿させた。析出したポリマーは攪拌翼や容器内壁に付着するので、上澄み液をデカンテーションで除去し、付着したポリマーを回収した。室温真空下で1晩乾燥し、共重合体1.6gを得た（収率30%）。以後、この共重合体を説明の便宜上ポリマーGと表記する。

#### 【0141】

実施例1と同様の分析方法で分子量およびポリマー組成を決定した。ポリマーGの分子量は、ポリスチレン換算で、分子量6800であり、リン酸基を有する重合性モノマーユニット8mol%であった。

#### 【0142】

以上の結果を表1にまとめた。

#### 【0143】

【表1】

|      | ポリマー呼称 | 分子量     | ポリマー組成(mol%) |      |      |      |     |
|------|--------|---------|--------------|------|------|------|-----|
|      |        |         | FA-108       | P-1M | スチレン | M-3F | MMA |
| 実施例1 | A      | 5,600   | 11           | 9    | 80   | —    | —   |
| 実施例2 | B      | 2,200   | 16           | 13   | 71   | —    | —   |
| 実施例3 | C      | 12,000  | 3            | 4    | 93   | —    | —   |
| 実施例4 | D      | 25,000  | —            | 9    | 75   | 16   | —   |
| 実施例5 | E      | 200,000 | 9            | 4    | —    | —    | 87  |
| 比較例1 | F      | 3,300   | 10           | 0    | 90   | —    | —   |
| 比較例2 | G      | 6,800   | 0            | 8    | 92   | —    | —   |

#### 【0144】

##### <実施例6>

ポリマーA0.05gをアセトン39gに溶解させ、樹脂コートアルミニウム粒子（PCF7670A、東洋アルミニウム株式会社製）25gに添加し、室温で10min混練した。アセトンが蒸発しないように蓋をして、そのまま3hr室温で放置した。ヘキサン500mlを激しく攪拌し、その中に前記ペーストを少しずつ投入し、分散させた。スラリーを濾過し、風燥させた後、目開き100μmのスクリーンにかけ、ポリマー被覆した樹脂コートアルミニウム顔料を得た。

## 【0145】

このポリマー被覆樹脂コートアルミニウム顔料をポリエステル系熱硬化性樹脂粉体（商品名 Teodur PE 785-900、久保孝ペイント株式会社製）とブレンドして粉体メタリック塗料を調製した。ブレンド比は、熱硬化性樹脂 100 g に対してポリマー被覆樹脂コートアルミニウム顔料 8 g とした。なお、このブレンド比は塗装塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑である条件を満たすようにしたものである。

## 【0146】

粉体塗装はコロナ放電式静電粉体塗装機（MXR-100VT-mini 松尾産業株式会社製）を用いて行い（印加電圧 80 kV）、190℃で 20 min 焼き付けることにより塗板を作成した。

## 【0147】

塗膜の色調は、X-Rite MA68（X-Rite 社製）で測色した L 値から算出されるパラメータ  $\beta/\alpha$  で評価した。なお  $\beta/\alpha$  は塗板の輝度感や艶に対応したパラメータである。その結果、前記塗板の  $\beta/\alpha$  は 189 であった。

## 【0148】

上記でできあがった塗板の上にさらに Teodur PE 785-900 を粉体塗装し、190℃で 20 min 焼き付けて試験塗板とした。

## 【0149】

この試験塗板を JIS K54008.5.2（1996）に記載された碁盤目テープ法（すきま間隔 2 mm ます目の数 25）に準じて評価した。JIS の評価点 10～8 点を○、6～4 点を△、2～0 点を×の○×△で評価した。本実施例における 2 次密着評価結果は○であった。

## 【0150】

## &lt;実施例 7～10&gt;

ポリマー A の添加量を変えた以外は、前記実施例 6 と同様の操作を行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレ

ンド比は、その条件を満たすように調整した。

【0151】

＜比較例3＞

樹脂コートアルミニウム粒子（PCF7670）にポリマー被覆を施さず、そのまま実施例6と同様に粉体塗装し、色調および2次密着を評価した。

【0152】

＜実施例11および12＞

ポリマーBおよびCを用いて実施例8と同様の操作を行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレンド比は、その条件を満たすように調整した。

【0153】

＜比較例4, 5＞

ポリマーFおよびGを用いて実施例8と同様の操作を行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレンド比は、その条件を満たすように調整した。

【0154】

＜実施例13, 14＞

ポリマーDおよびEを用いて実施例8と同様の操作を行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレンド比は、その条件を満たすように調整した。

【0155】

＜実施例15＞

アルミニウムペースト（東洋アルミニウム株式会社製 7670NS）をミネラルスピリットで十分に洗浄し、濾過したペースト（不揮発成分 64%）に、ポリマーA 0.5 gをアセトン48 gに溶解させた溶液を添加し、十分に混練した。アセトンが蒸発しないように蓋をして、そのまま3hr室温で放置した。

ヘキサン1リットルを激しく攪拌し、その中に前記ペーストを少しづつ投入し、分散させた。スラリーを濾過し、風燥させた後、目開き100 $\mu$ mのスクリーンにかけ、本発明の表面処理剤で被覆したアルミニウム顔料を得た。

#### 【0156】

粉体塗装による評価は実施例6と同様に行った。粉体塗装塗板の色調評価においては、塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑でなければならない。そのため熱硬化性樹脂と処理品のブレンド比は、その条件を満たすように調整した。

#### 【0157】

なお、実施例6～14で使用しているPCF 7670と実施例15で使用した7670NSの違いは、前者が樹脂コートアルミニウム粒子なのに対し、後者は無処理のアルミニウム粒子であることである。

#### 【0158】

##### <実施例16>

実施例8で得た本発明表面処理剤で処理した樹脂コートアルミニウム顔料 6.0gとTeodur PE 785-900とをブレンドした。結合剤としてヤスハラケミカル株式会社製 YSポリスター TH-130 1.5gをヘプタン24.7gに溶解させ前記のドライブレンドに添加した。混練しながら自然乾燥させ、流動性のある粉体になったところで、1リットルのナスフラスコに入れ、エバポレーターにて真空乾燥させて完全にヘプタンを除去し、ボンデッドアルミを得た。

#### 【0159】

粉体塗装による評価は実施例6と同様に行った。

##### <実施例17>

実施例15で得た本発明表面処理剤で処理したアルミニウム顔料を用いること以外は、実施例16と同様の操作を行った。

#### 【0160】

##### <比較例6>

アルミニウムペースト7670NSをメルベユで十分に洗浄し、濾過したペ

ースト（不揮発成分 53%）169.1 g をメルベユ 524.0 g に分散させた。そこに FA-108 を 16.2 g とトリメチロールプロパントリアクリレート（商品名 TMP-3A、大阪有機化学（株）製）1.8 g を添加した。攪拌しながら十分に窒素置換した後、80℃ に加温した。AIBN 0.6 g を添加し、攪拌を継続しつつ 80℃ で 18 時間反応させた。得られた分散液は濾過、メルベユで洗浄した後、ヘキサンで溶媒置換して自然乾燥させ粉体化し、目開き 100  $\mu$ m のスクリーンにかけた。

#### 【0161】

得られた粉体メタリック顔料の一部を酸に溶解させ、表面に被覆した樹脂の量を測定したところ、原料アルミ 100 g に対し 14 g の樹脂が被覆されていることがわかった。この樹脂コートされた粉体メタリック顔料をフッ素樹脂コート品と呼称する。このフッ素樹脂コート品を用いて実施例 6 と同様の粉体塗装を行い評価を行った。ブレンド比は、熱硬化性樹脂 100 g に対して粉体アルミニウム顔料 6 g とした。なお、このブレンド比は塗装塗板がアルミニウム顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑である条件を満たすようにしたものである。

#### 【0162】

上記の実施例 6 ～ 17 および比較例 3 ～ 6 のフレーク顔料、塗料の作成条件およびその塗膜評価結果をまとめて表 2 に示す。表 2 中の処理剤添加量は、樹脂コートアルミニウム顔料に対するポリマー A の添加量を百分率で表記したものである。

#### 【0163】



【表2】

|       | 使用アルミ<br>ニウムフレーク種 | 使用ポリマー種                | 処理剤<br>添加量(%) | 塗料形態    | ブレンド比<br>(PHR) | $\beta/\alpha$ | 二次密着 |
|-------|-------------------|------------------------|---------------|---------|----------------|----------------|------|
| 実施例6  | PCF7670           | A                      | 0.2           | ドライブレンド | 8.0            | 189            | ○    |
| 実施例7  | PCF7670           | A                      | 0.5           | ドライブレンド | 5.5            | 202            | ○    |
| 実施例8  | PCF7670           | A                      | 1.0           | ドライブレンド | 3.5            | 215            | ○    |
| 実施例9  | PCF7670           | A                      | 2.0           | ドライブレンド | 3.0            | 218            | ○    |
| 実施例10 | PCF7670           | A                      | 5.0           | ドライブレンド | 3.0            | 181            | ○    |
| 実施例11 | PCF7670           | B                      | 1.0           | ドライブレンド | 4.5            | 197            | ○    |
| 実施例12 | PCF7670           | C                      | 1.0           | ドライブレンド | 4.0            | 210            | ○    |
| 実施例13 | PCF7670           | D                      | 1.0           | ドライブレンド | 7.0            | 178            | ○    |
| 実施例14 | PCF7670           | E                      | 1.0           | ドライブレンド | 6.0            | 219            | ○    |
| 実施例15 | 7670NS            | A                      | 1.0           | ドライブレンド | 6.0            | 262            | ○    |
| 実施例16 | PCF7670           | A                      | 1.0           | ボンデッド   | 6.0            | 189            | ○    |
| 実施例17 | 7670NS            | A                      | 1.0           | ボンデッド   | 6.0            | 201            | ○    |
| 比較例3  | PCF7670           | -                      | -             | ドライブレンド | 13.0           | 140            | ○    |
| 比較例4  | PCF7670           | F                      | 1.0           | ドライブレンド | 11.0           | 155            | ○    |
| 比較例5  | PCF7670           | G                      | 1.0           | ドライブレンド | 6.5            | 151            | ○    |
| 比較例6  | 7670NS            | フッ素樹脂エポ<br>14(フッ素樹脂脂量) |               | ドライブレンド | 6.0            | 259            | ×    |

## 【0164】

上記の実施例6～10と比較例3の結果から、本発明で示された共重合体の効果は明らかであり、アルミニウム粒子はこの共重合体で被覆されたことにより、非常に優れた輝度感の粉体塗装塗膜を形成することができるようになることが分かる。さらにフッ化アルキル基を利用した場合に起こる2次密着不良も克服している。

## 【0165】

また、実施例 11 および 12、比較例 5 および 6 の結果から明らかなように、本発明を完成させるためにはフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとリン酸基を有する重合性モノマーが必須成分であることがわかる。比較例 3 においては、スラリーを濾過した濾液が白濁していたことから、表面処理剤がアルミニウム粒子に吸着していないことがわかった。すなわちリン酸基を有するモノマーユニットは吸着サイトとして作用していると考えられる。また、フッ化アルキル基を有する重合性モノマーユニットは、その強力な撥水性からアルミ顔料をリーフィングさせ、塗膜の高輝度感を発現させている。

## 【0166】

実施例 13 および 14 の結果から明らかなように、本発明を完成させるためのフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーは、フッ化アルキル基の鎖長に依存しない。またフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマーとリン酸基を有する重合性モノマー以外の 1 種以上重合性モノマーは、特定のモノマーに限定されない。

## 【0167】

実施例 15、16 および 17 の結果から明らかなように、本発明の共重合体は被処理物の表面状態に依存しない。また、粉体塗料という範疇では、ドライブレンドやボンデッドといった形態の違いに関わらず、その効果は発現する。またフッ素樹脂コート品では高い輝度感は得られるものの二次密着性において大きく劣る。

## 【0168】

## 【発明の効果】

上記の結果より、本発明のフレーク顔料は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料である。

## 【0169】

また、本発明の塗料は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える塗料である。

## 【0170】

さらに、本発明の粉体塗料は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与える粉体塗料である。

## 【0171】

そして、本発明の表面処理剤は、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料を作成するためのフレーク粒子の表面処理剤である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な二次密着性を与えるフレーク顔料を提供する。

【解決手段】 フレーク粒子からなる基体粒子と、前記基体粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、を備えるフレーク顔料であって、前記単層または複層の少なくとも一層は、フッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含む樹脂組成物からなる、フレーク顔料。

【選択図】 なし

特願 2003-199099

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[399054321]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1999年10月 8日

名称変更

住所変更

住 所  
氏 名

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号  
東洋アルミニウム株式会社